

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-234630

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-234630 ]

出 願 人

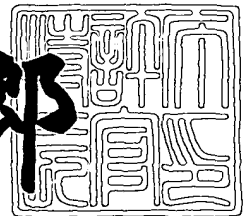
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2003年 7月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052052

0121345

【書類名】 特許願

【整理番号】 01213JP

【提出日】 平成14年 8月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/00  
C07C 69/54

【発明の名称】 ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 上村 政宏

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

    【氏名】 石田 徳政

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

    【識別番号】 100073461

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 006552

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712712

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒の存在下で（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造する方法において、

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを留去して新規な触媒を補充した反応液を次の反応に用いるようにする、

ことを特徴とする、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法。

【請求項 2】

前記触媒がクロム化合物である、請求項 1 に記載のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒の存在下で（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造する方法に関する。詳しくは、上記反応において一旦使用した触媒を再度反応に利用する、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造する際には、通常、触媒が使用されており、上記触媒としては、例えば、クロム化合物や鉄化合物等の均一系触媒が好適であると考えられている。

近年、環境面や健康面などから、排水および排ガス等の規制が厳しくなってきたのと同様に、触媒の廃棄等についてもその有害性を懸念して非常に問題視されており、製造プロセスにおいて触媒の使用量をなるべく低減することなどが望まれている。そこで、反応液から直接触媒のみを回収し再利用することや、触

媒を樹脂に吸着させて回収し再利用することも考えられているが、いずれにしてもコストが高く経済性に劣り、操作が煩雑で、回収率や捕捉率が十分ではなく、また、後者においては触媒だけを再利用しにくい、などといった様々な問題がある。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の解決しようとする課題は、触媒の使用量を大いに低減するとともに、低コストで経済性に優れ、操作が簡便で触媒を再利用し易く、高い触媒回収率を確保し、かつ、十分な触媒反応効率を達成しうる、新規なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法を提供することにある。

### 【0004】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、反応液から目的生成物を留去したあと溶液状態のまま使用済みの触媒を回収し、その回収液に新規な触媒を補充して、次の反応に再利用するようにした、新規なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法であれば、上記課題を一挙に解決することを確認し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明にかかるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法は、触媒の存在下で（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造する方法において、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを留去して新規な触媒を補充した反応液を次の反応に用いるようにする、ことを特徴とする。

### 【0005】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法（以下、本発明の製造方法と称することがある。）について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜実施し得る。

本発明の製造方法において、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとの反

応における原料の仕込み量は、（メタ）アクリル酸 1 モルに対して、アルキレンオキシドが 1 モル以上が好ましい範囲であり、より好ましくは 1. 0 ～ 1 0 モル、さらに好ましくは 1. 0 ～ 5. 0 モル、最も好ましくは 1. 0 ～ 3. 0 モル、特に好ましくは 1. 0 ～ 2. 0 モルである。アルキレンオキシドの仕込み量が 1. 0 モル未満の場合には、反応転化率が低下し、副生成物が増加するので好ましくない。また、アルキレンオキシドの仕込み量が多すぎると、特に、1 0 モルを超えると、経済的に好ましくない。

## 【 0 0 0 6 】

本発明の製造方法において用いることができる（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を意味する。

本発明の製造方法において用いることができるアルキレンオキシドは、好ましくは炭素数 2 ～ 6、より好ましくは炭素数 2 ～ 4 のアルキレンオキシドであり、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられ、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドである。

本発明にかかるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法は、触媒の存在下で（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造する方法において、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを留去して新規な触媒を補充した反応液を次の反応に用いるようにする、ことを特徴とする。

## 【 0 0 0 7 】

本発明の製造方法においては、触媒としては、特に限定されるわけではなく、前記反応液に可溶な均一系触媒全てを挙げることができるが、具体的には、例えば、クロム（C r）化合物、鉄（F e）化合物、イットリウム（Y）化合物、ランタン（L a）化合物、セリウム（C e）化合物、タングステン（W）化合物、ジルコニウム（Z r）化合物、チタン（T i）化合物、バナジウム（V）化合物、リン（P）化合物、アルミニウム（A l）化合物、モリブデン（M o）化合物から選ばれる少なくとも一種を含む触媒であって前記反応液に可溶な均一系触媒であるものが好ましい。なかでもクロム（C r）化合物および／または鉄（F e）化合物を含む触媒であって前記反応液に可溶な均一系触媒であるものがより好

ましく、さらに好ましくは、クロム (C r) 化合物を含む触媒であって前記反応液に可溶な均一系触媒であるものである。

## 【 0 0 0 8 】

クロム (C r) 化合物は、クロム (C r) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、塩化クロム、アセチルアセトンクロム、蟻酸クロム、酢酸クロム、アクリル酸クロム、メタクリル酸クロム、重クロム酸ソーダ、ジブチルジチオカルバミン酸クロムなどが挙げられる。

鉄 (F e) 化合物は、鉄 (F e) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、鉄粉、塩化鉄、蟻酸鉄、酢酸鉄、アクリル酸鉄、メタクリル酸鉄などが挙げられる。

## 【 0 0 0 9 】

イットリウム (Y) 化合物は、イットリウム (Y) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、アセチルアセトンイットリウム、塩化イットリウム、酢酸イットリウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、アクリル酸イットリウムおよびメタクリル酸イットリウムなどが挙げられる。

ランタン (L a) 化合物は、ランタン (L a) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、アセチルアセトンランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、アクリル酸ランタンおよびメタクリル酸ランタンなどが挙げられる。

## 【 0 0 1 0 】

セリウム (C e) 化合物は、セリウム (C e) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、アセチルアセトンセリウム、塩化セリウム、酢酸セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウム、アクリル酸セリウムおよびメタクリル酸セリウムなどが挙げられる。

タングステン (W) 化合物は、タングステン (W) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、塩化タングステン、アクリル酸タングステンおよびメタクリル酸タングステ

ンなどが挙げられる。

【0011】

ジルコニウム (Zr) 化合物は、ジルコニウム (Zr) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、アセチルアセトンジルコニウム、塩化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、アクリル酸ジルコニウム、メタクリル酸ジルコニウム、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムプロポキシド、塩化ジルコニル、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、アクリル酸ジルコニルおよびメタクリル酸ジルコニルなどが挙げられる。

チタン (Ti) 化合物は、チタン (Ti) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、塩化チタン、硝酸チタン、硫酸チタン、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンイソプロポキシド、アクリル酸チタンおよびメタクリル酸チタンなどが挙げられる。

【0012】

バナジウム (V) 化合物は、バナジウム (V) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、アセチルアセトンバナジウム、塩化バナジウム、ナフテン酸バナジウム、アクリル酸バナジウムおよびメタクリル酸バナジウムなどが挙げられる。

リン (P) 化合物は、リン (P) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトルイルホスフィンおよび1, 2-ビス (ジフェニルホスフィン) エタンなどの、アルキルホスフィン類およびその (メタ) アクリル酸塩等の4級ホスホニウム塩などが挙げられる。

【0013】

アルミニウム (Al) 化合物は、アルミニウム (Al) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、アセチルアセトンアルミニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム

、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アクリル酸アルミニウムおよびメタクリル酸アルミニウムなどが挙げられる。

モリブデン (Mo) 化合物は、モリブデン (Mo) 原子を分子内に有する化合物で、かつ、前記反応液に可溶であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、塩化モリブデン、酢酸モリブデン、アクリル酸モリブデンおよびメタクリル酸モリブデンなどが挙げられる。

#### 【0014】

本発明の製造方法においては、上述の、クロム (Cr) 化合物、鉄 (Fe) 化合物、ジルコニウム (Zr) 化合物、チタン (Ti) 化合物、バナジウム (V) 化合物、リン (P) 化合物、アルミニウム (Al) 化合物、モリブデン (Mo) 化合物から選ばれる少なくとも一種を含む触媒であり、かつ、前記反応液に可溶な均一系触媒に、さらに、アミン化合物を触媒として併用してもよい。

上記アミン化合物は、アミン官能基を分子内に有する化合物であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、トリアルキルアミン類、ピリジン等の環状アミン類およびその4級塩などの均一系アミン化合物が挙げられる。

#### 【0015】

本発明において、触媒として、上記アミン化合物を併用することにより、触媒活性に相乗効果が見られ、反応転化率が高くなるうえ、反応選択率も高くなる、などの効果が得られる。

本発明の製造方法において、触媒の使用量は、特に限定されないが、具体的には、上記列挙したクロム (Cr) 化合物等から選ばれる少なくとも一種を含む触媒であり、かつ、前記反応液に可溶な均一系触媒を用いる場合には、原料 (メタ) アクリル酸に対して、0.01~10モル%の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは0.02~5モル%、さらに好ましくは0.04~3モル%である。0.01モル%未満では、反応速度が小さくなるため反応時間が長くなり生産性が低下することとなり、10モル%を超えると、副生成物の反応選択性が高くなるので好ましくない。

#### 【0016】

また、上記列挙したクロム（Cr）化合物等から選ばれる少なくとも一種を含む触媒であり、かつ、前記反応液に可溶な均一系触媒触媒に、さらに均一系アミン化合物を触媒として併用する場合は、触媒の使用量は、特に限定されないが、具体的には、原料（メタ）アクリル酸に対して、0.01～10モル%の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは0.02～5モル%、さらに好ましくは0.04～3モル%である。0.01モル%未満では、反応速度が小さくなるため反応時間が長くなり生産性が低下することとなり、10モル%を超えると、副生成物の反応選択性が高くなるので好ましくない。

## 【0017】

本発明の製造方法においては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（目的生成物）を留去して新規な触媒を補充した液を次の反応に用いるようにする。具体的には、例えば、一旦反応後に得られた液からヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（目的生成物）を留去して新規な触媒を補充した液を次の反応に用いるようにすることで触媒を再利用する形態等を挙げることができるが、完全に所定の反応が終了した後得られる液を対象として上記留去および補充を行うことに限らず、反応を開始した後の任意の段階の反応液を対象にして上記留去および補充を行い次の反応に用いるようにすることができる。すなわち、反応を開始させた後どの程度経過した段階で、上記留去および補充をして次の反応に使い再度反応を開始するようにすればよいかは、特に限定されるわけではなく、適宜そのタイミングなどを選択することができ、触媒効率や目的生成物の収率等をより向上させることができるよう任意に設定することができる。

## 【0018】

なお、上述したような触媒の使用形態以外は、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとの反応形態については、この種の反応に一般的に用いられている方法に従って行うことができる。

本発明の製造方法において、反応に使用される触媒とは、上述のように、目的生成物が留去され反応に使用した触媒が含まれている反応液（以下、残存反応液と称することがある。）中の触媒と、新規に補充する触媒（以下、新規触媒と称することがある。）と、を含むものであるとする。

上記残存反応液中の触媒と新規触媒とを含んでなる触媒を、次の反応に使用するにあたり、残存反応液に新規触媒を補充する形態としては、例えば、予め残存反応液に新規触媒を溶解させておいてから次の反応に用いてもよいし、次の反応が開始してから残存反応液に新規触媒を溶解させるようにしてもよいし、あるいは、残存反応液に予め新規触媒の一部だけを溶解させておき残りの新規触媒は次の反応が開始してから溶解させるようにしてもよいし、残存反応液の一部に予め新規触媒を溶解させておき残りの残存反応液は次の反応が開始してから加えるようにしてもよく、特にこれらに限定されるわけではないが、なかでも、予め次の反応に用いる残存反応液全量に、補充する新規触媒を全量溶解させておいてから、次の反応に用いることが、操作も煩雑にならず次の反応に用いる触媒としても扱いやすいため、より好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

上記新規触媒としては、上記列挙した本発明の製造方法に用いることができる触媒と同様のものであることが好ましい。

上記残存反応液は、反応後の液から目的生成物であるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを残去した液であるが、該目的生成物が完全に留去されている必要はなく多少残存していても構わない。また、残存反応液には、反応に使用した触媒が含まれているが、その他に副生成物や残存原料化合物等の何らかの成分が含まれていてもよく、特に制限はされないが、可能であれば、上記副生成物や残存原料化合物は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと同様、留去されていることが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の製造方法においては、上記残存反応液は、その全量を次の反応に用いてもよいが、一部のみを用いてもよいし、任意に分割して複数の反応に分けて用いてもよく、一旦反応に使用した触媒の少なくとも一部を再度反応触媒として使用することができるのであれば、特に限定はされない。

また、新規触媒の補充量は、次の反応に利用する残存反応液に含まれる触媒の量に対して、0.2～0.8倍量であることが好ましく、より好ましくは0.3～0.7倍量、さらに好ましくは0.4～0.6倍量である。上記補充量が、0

。2 倍量未満であると、反応性が低く、反応時間が延びすぎてしまう等して、不純物の生成量が増加するおそれがあり、0. 8 倍量を超える場合は、補充用が多すぎ、それ以上の効果を望めず経済的に不利益を生じるおそれがある。また、新規触媒の補充量が0 倍量、すなわち残存反応液に含まれる触媒のみで次の反応を行うと、さらに反応性が低下し、アルキレンオキシド供給終了時の反応釜内の残存アルキレンオキシド量が増加するなどして、爆発の危険性が増大するおそれがあり、また反応速度が遅く、反応時間が延びてしまう等して、不純物の生成量が増加するおそれもある。

## 【0 0 2 1】

本発明の製造方法においては、次の反応に用いる残存反応液に含まれる触媒の量と補充する新規触媒の量との合計が、反応における触媒の使用量となるが、該使用量は、上述した本発明の製造方法における触媒の使用量範囲内におさまるようになることが好ましい。

本発明の製造方法においては、例えば、バッチ式で反応を行う場合、(メタ) アクリル酸中に液状のアルキレンオキシドを導入(添加)して行われる。溶媒中に(メタ) アクリル酸を溶解させてからアルキレンオキシドを導入(添加)してもよい。この際、アルキレンオキシドは、一括して、あるいは連続的にまたは間欠的に添加してもよい。そして連続的または間欠的に添加する場合、この種の反応においてよく行われるように、アルキレンオキシド導入後も反応を継続させて、いわゆる熟成を行い、反応を完結させることもできる。また、(メタ) アクリル酸も初期に一度に仕込む必要は必ずしもなく、いくつかに分割して投入することもできる。また、アルキレンオキシドと(メタ) アクリル酸とを同時に、連続的または間欠的に投入してもよい。

## 【0 0 2 2】

なお、バッチ式で反応を行う場合、触媒は、(メタ) アクリル酸、ヒドロキシアルキル(メタ) アクリレート、溶媒またはそれらの混合液中に予め含めておき、その後にアルキレンオキシドを導入するのが好ましい。また、(メタ) アクリル酸を分割投入する場合には、分割投入する(メタ) アクリル酸に触媒の一部を含めておき、(メタ) アクリル酸と共に投入してもよい。

また、連続式で反応を行う場合には、（メタ）アクリル酸と液状のアルキレンオキシドを管型、槽型などの反応器内に連続的に投入し、連続的に反応液を反応器から抜き出して行われる。この際、触媒は、原料とともに連続的に供給して反応液とともに連続的に抜き出してもよく、また、反応液の一部を循環させる形態をとってもよい。

## 【 0 0 2 3 】

なお、連続式で反応を行う場合、触媒は、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、溶媒またはそれらの混合液中に予め含めておいてから、反応器へ投入するのが好ましい。

原料（メタ）アクリル酸と原料アルキレンオキシドの反応器への投入については、それぞれ別々の投入ラインから投入してもよいし、反応器へ投入する前に、配管、又は、ラインミキサー、ミキシングタンクなどで予め混合してから投入してもよい。また、反応器出口液を反応器入口へ循環させる場合には、この液を原料（メタ）アクリル酸、原料アルキレンオキシドと混合してから反応器へ投入してもよい。しかし、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドを別々の投入ラインから反応液中に投入した場合、（メタ）アクリル酸の投入口付近では反応液中のモル比が（メタ）アクリル酸過剰になるので、好ましくは、反応器へ投入する前に、それぞれの原料を配管などで予め混合してから投入するのがよい。

## 【 0 0 2 4 】

反応温度は、通常、40～130℃の範囲で行うことが好ましく、より好ましくは50～100℃の範囲である。反応温度が40℃よりも低ければ、反応の進行が遅くなって実用レベルから離れてしまい、一方、反応温度が130℃よりも高ければ、副生成物が多くなったり、原料である（メタ）アクリル酸や生成物であるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの重合等が起こるので好ましくない。

また、この反応において反応を温和に進行させることなどを目的として、溶媒中で反応を行ってもよい。溶媒としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、オクタンなどの一般的なものを用いることができる。反応時の系内圧力は、使用する原料の種類や混合比にもよるが、一般には加圧下で行われる。

## 【0025】

また、反応の際には、一般に用いられている重合防止剤を使用することができる。重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、ヒドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール化合物；N-イソプロピル-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-パラ-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-パラ-フェニレンジアミン等のパラフェニレンジアミン類；チオジフェニルアミン、フェノチアジン等のアミン化合物；ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸銅等のジアルキルジチオカルバミン酸銅塩類；ニトロソジフェニルアミン、亜硝酸イソアミル、N-ニトロソ-シクロヘキシルヒドロキシルアミン、N-ニトロソ-N-フェニル-N-ヒドロキシルアミン又はその塩等のニトロソ化合物；2, 2, 4, 4-テトラメチルアゼチジン-1-オキシル、2, 2-ジメチル-4, 4-ジプロピルアゼチジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、6-アザ-7, 7-ジメチル-スピロ(4, 5)デカン-6-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ベンゾイルオキシピペリジン-1-オキシル等のN-オキシル化合物などが例示される。重合防止剤の添加量は、カルボン酸に対して0.0001～1重量%が好ましく、より好ましくは0.001～0.5重量%である。

## 【0026】

本発明の製造方法においては、得られた粗ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートについて、必要に応じ、さらに精製を行ってもよい。精製方法としては、

特に限定されないが、例えば、蒸留による精製が挙げられる。より具体的には、例えば、汎用の蒸留塔、充填塔や泡鐘塔、多孔板塔などの精留塔などを用いる蒸留が挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、蒸留精製に他の精製手段を併用してもよい。また、精製時にも、前述の重合防止剤を適宜使用できる。

## 【 0 0 2 7 】

## 【実施例】

以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

## － 実施例 1 －

## (残存反応液)

容量 1. 5 リットルの攪拌機付き SUS-316 製オートクレーブに、アクリル酸 572 g、触媒としての新品の酢酸クロム 3. 81 g および重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 0. 48 g を仕込んだ。

## 【 0 0 2 8 】

オートクレーブ内を 50℃ に昇温させた後、その内部を窒素ガスで置換し、酸素濃度 3 容積%、内部圧を 0. 05 MPa とした。

その後、上記オートクレーブ内に、エチレンオキシド 367 g を等速で 4 時間かけて供給した。この間、反応温度を 50℃ に維持した。

エチレンオキシド供給終了後、反応温度を 70℃ に昇温し、反応を継続した。

3 時間反応を継続させることで、未反応アクリル酸が 0. 10 重量% 以下となったので、反応を終了させ、反応液を冷却した。

引き続いて、上記反応で得られた反応液 900 g を容量 1. 0 リットルの SUS-316 製蒸留釜に仕込み、重合防止剤としてメチルヒドロキノンモノメチルエーテル 0. 14 g を添加した。

## 【 0 0 2 9 】

蒸留釜をオイルバスで加熱し、バッチ蒸留を行った。蒸留条件としては、蒸留釜内圧を 3 hPa、オイルバス温度を 65～80℃ とし、さらに毎時 250 ミリリットルの空気を蒸留釜に導入しながら実施した。

この蒸留によって、目的生成物であるヒドロキシエチルアクリレートが留去さ

れ、786 gの精製品と、108 gの蒸留残さ（残存反応液）（以下、残存反応液（1）と称する。）を得た。

得られた残存反応液（1）中の酢酸クロム濃度は3.37重量%であった。

（残存反応液を利用した製造方法）

容量1.5リットルの攪拌機付きSUS-316製オートクレーブに、アクリル酸572 g、残存反応液（1）85 g（酢酸クロム含有量：2.86 g）、触媒としての新品の酢酸クロム1.67 gおよび重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.48 gを仕込んだ。

【0030】

オートクレーブ内を70℃に昇温させた後、その内部を窒素ガスで置換し、酸素濃度3容積%、内部圧を0.05MPaとした。

その後、上記オートクレーブ内に、エチレンオキシド367 gを等速で4時間かけて供給した。この間、反応温度を70℃に維持した。

エチレンオキシド供給終了後の反応液組成は、アクリル酸15.5重量%、エチレンオキシド9.73重量%であり、アクリル酸の転化率は74.2モル%であった。またその時のオートクレーブ気相部のエチレンオキシド濃度は21容積%であり、酸素濃度は2.8容積%であった。

【0031】

エチレンオキシドの供給終了後、反応温度70℃で一定のまま反応を継続した。4時間経過した時点で、未反応アクリル酸濃度が0.1重量%以下となったので、反応液を冷却した。得られた反応液中のエチレングリコールジアクリレート濃度は0.29重量%であり、ジエチレングリコールモノアクリレート濃度は6.7重量%であった。

## －実施例2－

（残存反応液）

容量1.5リットルの攪拌機付きSUS-316製オートクレーブに、アクリル酸572 g、触媒としての新品の酢酸クロム3.81 gおよび重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.48 gを仕込んだ。

【0032】

オートクレーブ内を50℃に昇温させた後、その内部を窒素ガスで置換し、酸素濃度3容積%、内部圧を0.05MPaとした。

その後、上記オートクレーブ内に、エチレンオキシド367gを等速で4時間かけて供給した。この間、反応温度を50℃に維持した。

エチレンオキシドの供給終了と同時に反応を終了させ、反応液を冷却した。

冷却後の反応液組成は、アクリル酸20.1重量%、エチレンオキシド12.9重量%であった。

引き続いて、上記反応で得られた反応液900gを容量1.0リットルのSUS-316製蒸留釜に仕込み、重合防止剤としてメチルヒドロキノンモノメチルエーテル0.14gを添加した。

#### 【0033】

蒸留釜をオイルバスで加熱し、バッチ蒸留を行った。蒸留条件としては、蒸留釜内圧を3hPa、オイルバス温度を65～80℃とし、さらに毎時250ミリリットルの空気を蒸留釜に導入しながら実施した。

この蒸留によって、目的生成物であるヒドロキシエチルアクリレートが留去され、552gの留出品と、234gの蒸留残さ（残存反応液）（以下、残存反応液（2）と称する。）を得た。

得られた残存反応液（2）中の酢酸クロム濃度は1.55重量%であった。

（残存反応液を利用した製造方法）

容量1.5リットルの攪拌機付きSUS-316製オートクレーブに、アクリル酸572g、残存反応液（2）185g（酢酸クロム含有量：2.87g）、触媒としての新品の酢酸クロム1.67gおよび重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.48gを仕込んだ。

#### 【0034】

オートクレーブ内を70℃に昇温させた後、その内部を窒素ガスで置換し、酸素濃度3容積%、内部圧を0.05MPaとした。

その後、上記オートクレーブ内に、エチレンオキシド367gを等速で4時間かけて供給した。この間、反応温度を70℃に維持した。

エチレンオキシド供給終了後の反応液組成は、アクリル酸13.8重量%、エ

チレンオキシド 9.36 重量%であり、アクリル酸の転化率は 77.3 モル%であった。またその時のオートクレーブ気相部のエチレンオキシド濃度は 20 容積%であり、酸素濃度は 2.8 容積%であった。

## 【0035】

エチレンオキシドの供給終了後、反応温度 70℃で一定のまま反応を継続した。4 時間経過した時点で、未反応アクリル酸濃度が 0.1 重量%以下となったので、反応液を冷却した。得られた反応液中のエチレングリコールジアクリレート濃度は 0.26 重量%であり、ジエチレングリコールモノアクリレート濃度は 6.5 重量%であった。

## －比較例 1－

残存反応液（1）を仕込まなかった以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

エチレンオキシド供給終了後の反応液組成は、アクリル酸 18.4 重量%、エチレンオキシド 12.5 重量%であり、アクリル酸の転化率は 69.3 モル%であった。またその時のオートクレーブ気相部のエチレンオキシド濃度は 25 容積%であり、酸素濃度は 2.8 容積%であった。実施例 1 と同様に、爆発範囲を外れた。

## 【0036】

エチレンオキシドの供給終了後、反応温度 70℃で一定のまま反応を継続した。4 時間経過した時点で反応液組成を確認したところ、未反応アクリル酸濃度が 3.6 重量%、エチレングリコールジアクリレート濃度は 0.42 重量%であり、ジエチレングリコールモノアクリレート濃度は 7.42 重量%であった。

実施例 1 と比較すると、同じ反応時間経過後において、未反応アクリル酸濃度が高く、また不純物の生成量が多くなった。

## －比較例 2－

新品の（未使用の）酢酸クロムを仕込まなかった以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

## 【0037】

エチレンオキシド供給終了後の反応液組成は、アクリル酸 29.2 重量%、エチレンオキシド 19.6 重量%であり、アクリル酸の転化率は 51.4 モル%で

あった。またその時のオートクレーブ気相部のエチレンオキシド濃度は36容積%であり、酸素濃度は2.8容積%であった。このガス組成では爆発範囲に入り、爆発の危険性が生じた。そこで、着火源が近くにならないことを確認した上で反応を継続した。

エチレンオキシドの供給終了後、反応温度70℃で一定のまま反応を継続した。4時間経過した時点で反応液組成を確認したところ、未反応アクリル酸濃度が13.1重量%、エチレングリコールジアクリレート濃度は0.34重量%であり、ジエチレングリコールモノアクリレート濃度は9.48重量%であった。

#### 【0038】

実施例1と比較すると、同じ反応時間経過後において、未反応アクリル酸濃度が高く、また不純物の生成量が多くなった。

#### 【0039】

#### 【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、触媒の使用量を大いに低減するとともに、低コストであり、操作が簡便で再利用し易く、十分な回収率を確保し、通常の反応系と同程度の反応効率を達成しうる、新規なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒の使用量を大いに低減するとともに、低コストで経済性に優れ、操作が簡便で触媒を再利用し易く、高い触媒回収率を確保し、かつ、十分な触媒反応効率を達成しうる、新規なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる製造方法は、触媒の存在下で（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造する方法において、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを留去して新規な触媒を補充した反応液を次の反応に用いるようにすることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒